



TITLE:

強誘電体相転移の微視的理論の試み(「強誘電性相転移の理論的研究」報告,モレキュール型研究計画)

AUTHOR(S):

松原, 武生

CITATION:

松原, 武生. 強誘電体相転移の微視的理論の試み(「強誘電性相転移の理論的研究」報告,モレキュール型研究計画). 物性研究 1975, 23(6): D103-D112

ISSUE DATE:

1975-03-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/88914>

RIGHT:

強誘電体相転移の微視的理論の試み

京大・理 松 原 武 生

§ 1. 序 説

強誘電体を分類するのにいろいろな方式が考えられてきたが、今まで集められた実験事実を微視的理論の立場から整理すれば次のように強誘電体を大別するのが一ばん適当ではないかと思う。それは

- (1) 双極子が分極の主になに手である強誘電体，例えば NaNO_2 ，チオ尿素
- (2) 水素結合が本質的な役割をする強誘電体。例えば KDP
- (3) 構造相転移に伴って分極を生ずる強誘電体。その中で
 - (i) TOモードがソフト化するもの。例えば BT
 - (ii) TO以外のモードがソフト化し，それに伴って相互作用によって分極が現われるもの，例えばいわゆる間接型と呼ばれるもの。

に分けるのである。¹⁾ (1)の部類に属する系は，双極子系の多体問題として今まで既に理論的に定式化されているし，この研究会の報告の中にも納氏や吉光氏の理論が紹介されている。(2)についてはプロトン系のダイナミクスを擬スピン系の問題にすりかえる方法を筆者らが先に展開し，その後実験の進歩と共に理論を大いに発展した。強誘電体について，そのダイナミクスも含めた有効ハミルトニアンが設定され，微視的理論で詳細な議論がなされた最初の例であろう。これらに対して(3)は本質的に格子力学の問題である。格子力学は，最近固体電子論と組合せて第一原理から接近できる一般論が整備されつつあり，単純金属の格子振動の理論の成功からはじまって，複雑な金属，半導体，絶縁体へとその応用はひろがって来ている。一方固体電子論の方も，擬ポテンシャル理論を基盤にして，単純金属，半金属，半導体等の電子物性の実験事実を，consistentに説明できるような理論が次第に作られつつある。それゆえに，この両者を結合させるならば，少くとも電子構造のよく知れた物質に現われる構造相転移の微視的理論を建設することは原理的に可能であろうというのが筆者の考えである。この見地から表題にかかげたような一つの試みについてこの小論で少し述べて見たい。

§ 2. 格子振動の一般理論²⁾

ソフト・フォノンがどうして現われるかを論ずるには，与えられた結晶構造に対する調和近似の範囲で格子振動の基準振動数を求めて不安定なモードが現われるかどうかを調べればよい。格子振動の一般論は結局原子核の変位に対する電子の遮蔽効果の理論である。結晶を単位格子胞に分け， ℓ 番目の格子胞にある S 種のイオン芯の電荷を $Z_s e$ ，質量を M_s とする。 ℓ' 格子胞の s' イオンを β 方向に単位長だけ変位させたとき， ℓ 格子胞の s イオンに働く α 方向の力を $\Phi_{\alpha\beta}^{ss'}(\ell+s, \ell'+s')$ ，その $\ell-\ell'$ に関するフーリエ成分を $\Phi_{\alpha\beta}^{ss'}(q)$ と書けば，基準振動数は

$$\det \left| \Phi_{\alpha\beta}^{ss'}(q) - M_s \omega^2(qj) \delta_{\alpha\beta} \delta_{ss'} \right| = 0 \quad (2.1)$$

の根として求められる。 $\Phi_{\alpha\beta}^{ss'}(q)$ は短距離だけに働くイオン芯間の反撥力の部分 $R_{\alpha\beta}^{ss'}(q)$ と電子によって遮蔽されたイオン間のクーロン力から成り

$$\Phi_{\alpha\beta}^{ss'}(q) = \frac{Z_s Z_{s'} 4\pi e^2}{\Omega_0} \sum_G \sum_{G'} \frac{(q+G)_\alpha (q+G')_\beta}{|q+G'|^2} \epsilon^{-1}(q+G, q+G') e^{i(Gs - G's')} + R_{\alpha\beta}^{ss'}(q) \quad (2.2)$$

の形をしている。 ϵ^{-1} は電子ガスに対して外側から \mathbf{r}' 点を中心にポテンシャル $V^{\text{ext}}(\mathbf{r}')$ を加へたとき， \mathbf{r} 点に生ずるポテンシャルが

$$V(\mathbf{r}) = \int \epsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V^{\text{ext}}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (2.3)$$

にて与えられるよう定義された遮蔽関数の 2 点フーリエ成分を表わす。この定義から (2.2) の右辺第一項の意味は明らかである。線型応答理論によって $\epsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は電子ガスの密度の相関関数と結びつけられ，電子状態がわかれば原理的に計算可能である。最近の理論の大きな発展は電子構造を知って $\epsilon^{-1}(q, q')$ を求める有効な方法が開拓されたことである。比較的自由に走りまわる電子，イオン芯のまわりに比較的強く束縛されている電子に分けたとき，それぞれの電子による遮蔽効果が計算できるようになった。前者は単純金属の格子振動の理論で主役を演じ，後者は Shell モデルで考慮されるようなイオン芯と外殻電子の運動のずれの影響を調べる手段を与へる。その詳細はここでは省くが，後者の部分が半導体や絶縁体で重要になり，それを求めるのにはバンド・電子の波

動関数をフニエ関数で展開した係数のようなものがわかればよい。

§ 3. 絶縁体の電子論

絶縁体の電子論を研究する最短コースはHeitler—Londonの方法によるものだと信じられている。この考えに反省の機会を与えたのはLöwdinによるアルカリ・ハライドの凝集エネルギーの計算であった。³⁾ Löwdinが示したことは、原子軌道の非直交性から来る補正を正しく入れれば、Hartree—Fock近似の精神で1電子近似から出発して計算した典型的な絶縁体・アルカリハライドの凝集エネルギーや弾性定数は定量的にもよい結果が得られるということであった。

われわれはこの事実を出発点にして、比較的簡単に、しかも絶縁体の諸物性を電子論の立場から計算する便利な方法を創り出そうと考える。

軌道の非直交性が重要であるから、Löwdinの非直交性の補正を考えたLCAO模型の理論を復習してみよう。まず結晶内の電子状態の波動関数のよい近似の出発点になると予想される原子軌道の組 $\{\phi_\alpha(X)\}$ を用意する。 $\phi_\alpha(X)$ は一般には非直交で

$$\int \phi_\alpha(X) \phi_\beta(X) dx = \delta_{\alpha\beta} + S_{\alpha\beta} \quad (3.1)$$

である。重なり積分から作られる行列 $S = \{S_{\alpha\beta}\}$ を用いて直交関数系

$$\varphi_\mu(X) = \sum_\alpha \phi_\alpha(X) (1 + S)^{-1/2}_{\alpha\mu} \quad (3.2)$$

をつくることができる。さらに適当なユニタール変換

$$\psi_j(X) = \sum_\mu \varphi_\mu(X) C_{\mu j} \quad (3.3)$$

によってつくられる直交軌道にフェルミ分布させた状態の平均エネルギーが極小になるように $C_{\mu j}$ を見つけることにする。Löwdinが示したのは、このような操作できめた、1つのSlater行列式で表わされる基底状態のエネルギー（から構成原子をばらばらに無限遠にはなしたときのエネルギーを差引いたもの）は、定量的にも結晶の凝集エネルギーの実験値に近いということである。そこで以上の操作を逆にたどって、基底エネルギーだけでなく低い励起状態も扱えるよう第二量子化の方法に移して見よう。 $\psi_j(X)$ がわかれば高い励起状態を無視する範囲で $\{\psi_j(X)\}$ は直交完全系をなすから、量子化さ

松原武生

れた電子の波動関数は

$$\Psi(X) = \sum_j \psi_j(X) a_j, \quad \Psi^+(X) = \sum_j \psi_j^+(X) a_j^+ \quad (3.4)$$

のように展開できる。 a_j, a_j^+ は消滅生成演算子で、直交完全性の要求

$$[\Psi(X) \Psi^+(X')]_+ = \delta(X - X') \quad (3.5)$$

から

$$[a_j a_{j'}^+]_+ = \delta_{jj'} \quad (3.6)$$

が出る。系のエネルギー演算子は

$$H = \int \Psi^+(X) H_1 \Psi(X) dx + \frac{1}{2} \iint \Psi^+(X) \Psi^+(X') G \Psi(X') \Psi(X) dx dx' \quad (3.7)$$

の形である。基底状態を表わす Slater 行列式は

$$|\Psi_g\rangle = a_1^+ a_2^+ \cdots a_N^+ |0\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \{\psi_j(X_j)\} \quad (3.8)$$

が対応し、Hartree-Fock 近似でのエネルギーは

$$\langle H \rangle_{HF} = \sum_{jk} \{j|H_1|k\} \langle a_j^+ a_k \rangle + \frac{1}{2} \sum \sum \{jk|G|lm\} \langle a_j^+ a_k^+ a_l a_m \rangle_{HF} \quad (3.9)$$

$$\langle a_j^+ a_k^+ a_l a_m \rangle_{HF} = \langle a_j^+ a_m \rangle \langle a_k^+ a_l \rangle - \langle a_j^+ a_l \rangle \langle a_k^+ a_m \rangle \quad (3.10)$$

によって計算される。実際は $\{\psi_j(X)\}$ を見つけることが目標であるから、(3.3)の変換を(3.4)に施して

$$\Psi(X) = \sum_j \sum_\mu \varphi_\mu(X) C_{\mu j} a_j \equiv \sum_\mu \varphi_\mu(X) a_\mu \quad (3.11)$$

を定義すれば演算子

$$a_\mu \equiv \sum_j C_{\mu j} a_j, \quad [a_\mu, a_\nu^+]_+ = \delta_{\mu\nu} \quad (3.12)$$

が現われる。交換関係は $\{C_{\mu j}\}$ がユニタール行列であることから保証されている。さ

らに変換 (3.2) を施せば

$$\Psi(X) = \sum_{\mu} \sum_{\alpha} \phi_{\alpha}(X) (1+S)^{-1/2}_{\alpha\mu} \mathbf{a}_{\mu} \equiv \sum_{\alpha} \phi_{\alpha}(X) \mathbf{A}_{\alpha} \quad (3.13)$$

$$\mathbf{A}_{\alpha} \equiv \sum_{\mu} (1+S)^{-1/2}_{\alpha\mu} \mathbf{a}_{\mu} \quad (3.14)$$

となるが、 $\mathbf{A}_{\alpha} \mathbf{A}_{\beta}^+$ はフェルミ粒子の交換関係をみたさない：

$$[\mathbf{A}_{\alpha}, \mathbf{A}_{\beta}^+]_+ = T_{\alpha\beta} = (1+S)^{-1}_{\alpha\beta} \quad (3.15)$$

この表示でエネルギー演算子は

$$H = \sum_{\alpha\beta} (\alpha|H_1|\beta) \mathbf{A}_{\alpha}^+ \mathbf{A}_{\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\gamma\delta} (\alpha\beta|G|\gamma\delta) \mathbf{A}_{\alpha}^+ \mathbf{A}_{\beta}^+ \mathbf{A}_{\gamma} \mathbf{A}_{\delta} \quad (3.16)$$

となる。すなわち、まず非直交の軌道から出発すると、この軌道に関する1粒子エネルギーの行列成分 $(\alpha|H_1|\beta)$ 、2粒子相互作用エネルギーの行列成分 $(\alpha\beta|G|\gamma\delta)$ を用いてエネルギーは (3.16) のように書けるが、生成、消滅演算子は交換関係 (3.15) によって重なり積分と結びついている。そこで (3.14) \rightarrow (3.12) と変換をくりかえして、エネルギー演算子を近似的に対角比するようにすれば、最後に Hartree-Fock のエネルギーが得られるだろうというのである。以上の話だけではこの方法の有効さはわからないから簡単な例を示そう。

§ 4. Bond Orbital Model⁴⁾

最近 Harrison 達はⅣ族、Ⅲ-Ⅴ族化合物の Bond-orbital モデルを提唱しているが、§ 3.の方法を用いるとこのモデルの主要な部分が簡単に導けるだけでなく更に進んだ計算を実行するのに便利な定式化がおこなえる。

各原子から出している4つの sp^3 混成軌道の組が素材である。例えば

$$|h^a\rangle = \frac{1}{2} [|s\rangle + |x\rangle + |y\rangle + |z\rangle]_a \quad (4.1)$$

は anion 原子の [111] 方向に伸びた混成軌道を表わす。 $|s\rangle, |x\rangle$ etc は anion 原

松原武生

子の s, p 軌道である。cation に対しては c をつける。この軌道の組から重要な積分として

$$\begin{aligned}\epsilon^a &= \langle h^a | H | h^a \rangle && \text{anion の軌道エネルギー} \\ M_1^a &= -\langle h^a | H | h^a \rangle && \text{anion の異なる混成軌道間の遷移エネルギー} \\ M_2 &= -\langle h^c | H | h^a \rangle && \text{隣り合う anion - cation 間の遷移エネルギー} \quad (4.2) \\ M_3 &= \frac{1}{2} (\epsilon^c - \epsilon^a) && \text{軌道エネルギーの差} \\ S &= \langle h^c | h^a \rangle && \text{混成軌道間の重なり積分}\end{aligned}$$

が定義される。これらの諸量だけをパラメーターとして結晶のすべての性質を統一的に説明しようというのが目標である。まず $|h^a\rangle$ と $|h^c\rangle$ の線型結合で bond orbital を作ろう：

$$|b\rangle = U_a |h^a\rangle + U_c |h^c\rangle \quad (4.3)$$

係数 U_a, U_c は次のボンド・エネルギーを極小にするようきめる：

$$\epsilon_b = \frac{\langle b | H | b \rangle}{\langle b | b \rangle} = \text{極小} \quad (4.4)$$

その結果は次のようになる：

$$\epsilon_b = V_2 S - \sqrt{V_2^2 + V_3^2} \quad (4.5)$$

$$V_2 = \frac{M_2}{1 - S^2}, \quad V_3 = \frac{M_3}{\sqrt{1 - S^2}} \quad (4.6)$$

$$U_b^2 = \frac{1}{2} \left[\frac{1 - S(1 - \alpha_p^2)^{1/2}}{1 - S^2} \pm \frac{\alpha_p}{(1 - S^2)^{1/2}} \right] \quad (4.7)$$

$$\alpha_p = \frac{V_3}{\sqrt{V_2^2 + V_3^2}} \quad (4.8)$$

この結果から読み取れるように， α_p は anion と cation の間の電荷移動度あるいはイオン性度に関係した量で，もちろん等極結合では $\alpha_p = 0$ である。以上のように求め

た軌道群を出発点にして，まだ使っていない M_1^a, M_1^c で軌道の混合をおこしてバンドを作ると結晶のエネルギー帯ができ上る。Harrison はこのようにして III - V 化合物の誘電定数，イオンの有効電荷，ピエゾ電荷，凝集エネルギー等の実験値を関連づけるパラメーター $V_1 V_2 V_3$ の組を選べることを示した。

そこで全く同じことを § 3. の方法でやってみよう。ボンドに番号を打って，系のエネルギーを

$$H = \sum_i H_i + \sum_{ij} H_{ij} \quad (4.9)$$

のように分ける。 H_i は i 番目のボンド・エネルギーで

$$H_i = \epsilon^a \mathbf{a}_i^+ \mathbf{a}_i + \epsilon^c \mathbf{c}_i^+ \mathbf{c}_i - M_2 (\mathbf{a}_i^+ \mathbf{c}_i + \mathbf{c}_i^+ \mathbf{a}_i) \quad (4.10)$$

の形に書かれる。 \mathbf{a}_i は i 番目のボンドに関与する anion の混成軌道にある電子を消す演算子で，他の量も同様の意味をもつ。(4.10) は (4.2) の定義を思い起せば自然に導かれるはずである。同様に H_{ij} は anion, cation に対してそれぞれ

$$\begin{aligned} H_{ij}^a &= -M_1^a (\mathbf{a}_i^+ \mathbf{a}_j + \mathbf{a}_j^+ \mathbf{a}_i) \\ H_{ij}^c &= -M_1^c (\mathbf{c}_i^+ \mathbf{c}_j + \mathbf{c}_j^+ \mathbf{c}_i) \end{aligned} \quad (4.11)$$

と書かれることも明らかであろう。ところで \mathbf{a}, \mathbf{c} etc は非直交の軌道に関する演算子であるから，フェルミ粒子の交換をみたしておらず，そのずれは i ボンドの重なり積分 S を用いて

$$(1+S) = \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix} \quad (4.12)$$

にて特徴づけられる。容易に

$$(1+S)^{-1} \equiv T = \begin{pmatrix} \frac{1}{1-S^2} & -\frac{S}{1-S^2} \\ -\frac{S}{1-S^2} & \frac{1}{1-S^2} \end{pmatrix} \quad (4.13)$$

松原武生

$$\mathbf{T}^{1/2} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{1+S} - \sqrt{1-S}}{2\sqrt{1-S^2}} & \frac{\sqrt{1-S} - \sqrt{1+S}}{2\sqrt{1-S^2}} \\ \frac{\sqrt{1-S} - \sqrt{1+S}}{2\sqrt{1-S^2}} & \frac{\sqrt{1+S} + \sqrt{1-S}}{2\sqrt{1-S^2}} \end{pmatrix} \quad (4.14)$$

の関係をたしかめることができるから，まず軌道の直交化を次の変換にておこなう。

§ 3. の (3.14) に対応することに注意) :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix} = \mathbf{T}^{1/2} \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} \mathbf{a}^+ \\ \mathbf{c}^+ \end{pmatrix} = \mathbf{T}^{1/2} \begin{pmatrix} \mathbf{a}^+ \\ \mathbf{c}^+ \end{pmatrix} \quad (4.15)$$

との変換を実行すると，ハミルトニアン H_i は

$$H_i = (-V_3 + V_2) \mathbf{a}^+ \mathbf{a} + (V_3 + V_2) \mathbf{c}^+ \mathbf{c} - V_2 (\mathbf{a}^+ \mathbf{c} + \mathbf{c}^+ \mathbf{a}) \quad (4.16)$$

となる。 V_2, V_3 は (4.6) で定義したものと同じである。次に適当な直交変換

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u \sqrt{1-u^2} \\ \sqrt{1-u^2} - u \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{C} \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} \mathbf{a}^+ \\ \mathbf{c}^+ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u \sqrt{1-u^2} \\ \sqrt{1-u^2} - u \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{A}^+ \\ \mathbf{C}^+ \end{pmatrix} \quad (4.17)$$

によって H_i を対角化することを試みる。(4.17) を (4.16) に入れると

$$\begin{aligned} H_i &= [V_2 S + (1-2u^2)V_3 - 2u\sqrt{1-u^2}V_2] \mathbf{A}^+ \mathbf{A} \\ &\quad + [V_2 S - (1-2u^2)V_3 + 2u\sqrt{1-u^2}V_2] \mathbf{C}^+ \mathbf{C} \\ &\quad + [-2u\sqrt{1-u^2}V_3 - (1-2u^2)V_2] (\mathbf{A}^+ \mathbf{C} + \mathbf{C}^+ \mathbf{A}) \\ &= E_- \mathbf{A}^+ \mathbf{A} + E_+ \mathbf{C}^+ \mathbf{C} \end{aligned} \quad (4.18)$$

最後の行は $(\mathbf{A}^+ \mathbf{C} + \mathbf{C}^+ \mathbf{A})$ の項が消えるように u を選んだ時の結果で

$$\begin{aligned} E_{\pm} &= V_2 S \pm \sqrt{V_2^2 + V_3^2} \\ 2u\sqrt{1-u^2} &= \frac{V_2}{\sqrt{V_2^2 + V_3^2}} \end{aligned} \quad (4.19)$$

で与えられる。これは正しくボンド・エネルギー (4.5) を与えている。(4.19) は anti bonding level の値 E_+ も同時に与える。

さて (\mathbf{a}, \mathbf{c}) から (\mathbf{A}, \mathbf{C}) へ移る 2 つの変換 (4.15) (4.17) はすべて S と V_2, V_3 で表わされるから, (4.11) の H_{ij} も \mathbf{A}, \mathbf{C} etc で表わされ, 改めて $H = \sum_i H_i + \sum_{ij} H_{ij}$ を対角化すれば bonding, antibonding のバンドが形成される。こうして作られたハミルトニアンは系の物性を計算するのに役立つはずである。

§ 5. 誘導電体への応用

以上のような定式化を強誘電体へ応用するためには, まだなすべきことが多くあるが, さしあたり強誘電性半導体へ適用することを考えている。例えば $\text{PbTe}, \text{SnTe}, \text{GeTe}$ のような $\text{IV} - \text{VI}$ 半導体は $N_a \text{Cl}$ 型構造から A_s 型構造へ相転移して強誘電性に類似の性質を示すことが期待される。また少し複雑ではあるが $S_b \text{SI}$ 系の $\text{V} - \text{VI} - \text{VII}$ 半導体は光電性を伴う強誘電体として興味深い物質であり, 最近バンド計算も実行されているから, それを基にして相転移の機構を調べることもわれわれの目標の一つである。

$\text{IV} - \text{VI}$ 半導体の相転移を説明するのに Kristoffel 達のモデルが用いられる。⁵⁾ それは長波長の TO モードを通して Valence band と conduction band の電子間に相互作用があってそれが TO モードのソフト化へ導くという考えである。系のエネルギーを

$$H = H_{el} + H_{ph} + H_I \quad (5.1)$$

の 3 つに分けると, 電子系のエネルギーは

$$H_{el} = \sum_{n\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k}) C_n^+(\mathbf{k}) C_n(\mathbf{k}) \quad (5.2)$$

の形で, $E_n(\mathbf{k})$ は n 番目 (valence 又は conduction band) のバンド, $C_n^+(\mathbf{k}), C_n(\mathbf{k})$ はそのバンドの電子の生成, 消滅演算子を表わす。フォノン系のエネルギーは

$$H_{ph} = \sum_{s\mathbf{q}} \omega_s(\mathbf{q}) b_s^+(\mathbf{q}) b_s(\mathbf{q}) \quad (5.3)$$

で与えられ, s は基準振動の分枝の番号, b, b^+ がフォノンに対する演算子である。電子とフォノンの相互作用は

$$H_I = \sum_{n\mathbf{k}} \sum_{s\mathbf{q}} V_{n\mathbf{n}'}(\mathbf{k}, \mathbf{q}, s) C_{n'}^+(\mathbf{k}+\mathbf{q}) C_n(\mathbf{k}) (b_s(\mathbf{q}) + b_s^+(-\mathbf{q})) \quad (5.4)$$

の形を持つ。これは $(n\mathbf{k})$ 電子が $(s\mathbf{q})$ フォノンを吸って (又は放出して) $(n', \mathbf{k}+\mathbf{q})$ 電

松原武生

子に変わる過程を表わしている。この中で s として TO モードを, mn' として valence , conduction band をとった $V'_{nn}(kqs)$ が 0 でないと適当な条件の下に長波長の TO モードはソフト化して $\langle b_{TO}(0) \rangle$ が有限になるような転移がおこりうる。このときの order parameter の温度変化をきめる方程式は

$$1 = \frac{1}{N} \sum_k \frac{\frac{g^2(k)}{M\omega_T^2}}{\sqrt{\frac{(E_c(k) - E_v(k))^2}{4} + \frac{g^2(k)y^2}{N}}} \tanh \frac{\frac{(E_c(k) - E_v(k))^2}{4} + \frac{g^2(k)y^2}{N}}{2k_B T} \quad (5.5)$$

となる。 y は $\langle b_{TO}(0) \rangle$ に比例し $g(k)$ は $V_{cv}(k, 0, TO)$ に比例した量である。このようなモデルが正しいかどうか, 正しいとすれば転移をきめるパラメーターがどんな値になるかは, この物質の電子構造を正しく考慮して § 4 の方法で調べて見ればよいわけである。詳細は改めて報告したい。

参考文献

1) この分類は最近一般に用いられている分類

(1) Order-disorder 型

(2) Quasi-spin Phonon 結合型

(3) Displacive 型

に大体対応している。

2) 格子振動の理論に関する文献の数は非常に多いが最近出版された次の著書に集約されている。

G.K.Horton and A.A.Maradudin, Dynamical Properties of Solids, Vol.1
(North-Holland/American Elsevier, 1974)

3) P.O.Lowdin, Advances in Physics **5** (1956) 1.

4) W.A.Harrison, Phys. Rev. B **10** (1974)

5) K.Kristoffel and P.Konsin. Phys. Stat. Solidi **21** (1967) K39.